

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-221532

(P 2003-221532 A)

(43) 公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

2C056

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

A 2H086

B 4 1 M 5/00

E 4J039

B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-22066(P2002-22066)

(22) 出願日 平成14年1月30日(2002.1.30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 石塚 孝宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 立石 桂一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクおよびインクジェット記録方法

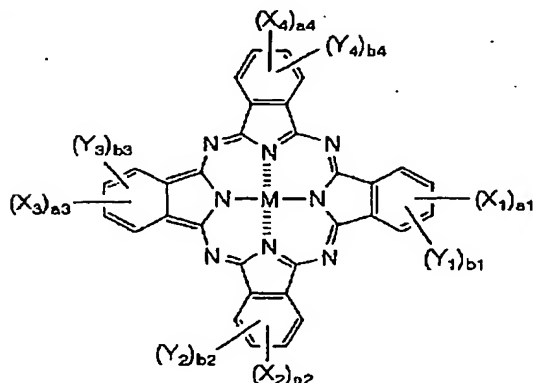
(57) 【要約】

【課題】 保存安定性、放射線硬化性、耐水性、耐光性、オゾン耐性に優れる、特にインクジェット記録用に好適なインクを提供する。

【解決手段】 重合性基を有するモノマーと、下記一般式(A-I)で表される油性染料とを含有するインク。

【化1】

一般式(A-I)



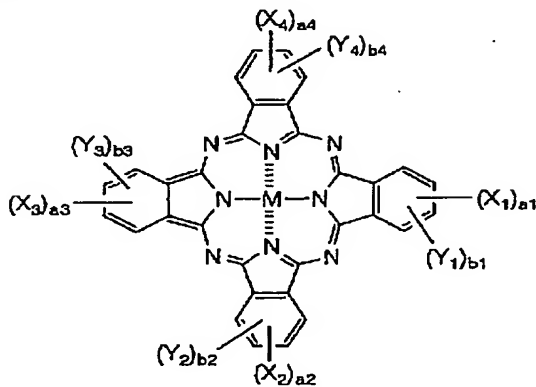
式中、 $X_1 \sim X_4$ は各々 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、 $-CONR_1R_2$ 、 $-CO_2R_2$ 及びスルホ基から選択される基を表す。 $Z$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリアル基又はヘテロ環基を表す。但し $R_1$ 、 $R_2$ の両方が水素原子であることはない。 $M$ は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。 $Y_1 \sim Y_4$ は各々水素原子又は一価の置換基を表す。 $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、 $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ の数を表し、各々0~4の整数である。ただし、 $a_1 \sim a_4$ の総和は2以上である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合性基を有するモノマーと、下記一般式 (A-I) で表される油溶性染料とを含有することを特徴とするインク。

## 【化 1】

## 一般式 (A-I)



一般式 (A-I) 中:  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  および  $X_4$  は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1$ 、 $R_2$ 、 $-CONR_1R_2$ 、 $-CO_2R_1$  およびスルホ基から選択される基を表す。ここで、 $Z$  は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。ただし  $R_1$ 、 $R_2$  の両方が水素原子であることはない。 $M$  は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物または金属ハロゲン化物を表す。 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  および  $Y_4$  は、それぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表す。 $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$  は、 $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$  の数を表し、それぞれ独立に、0~4 の整数である。ただし、 $a_1 \sim a_4$  の総和は 2 以上 16 以下である。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のインクを用いて被記録材に画像記録を行う工程と、画像記録された被記録材を放射線により硬化を行う工程とを含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、油溶性染料を含有し放射線により硬化可能なインク、かつ画像耐光性に優れた硬化可能なインクに関し、及び係るインクを用いたインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 水性のインクジェット用インクは、普通紙に印字した場合に耐水性が劣ったり、滲みが生じやす

く、さらに、プラスチックなど非吸水性の被記録材に印字した場合には、インク液滴の付着が悪いために画像形成ができなかったり、溶剤の乾燥が極めて遅いために印字直後には記録物を重ねずに乾燥させる必要があったり、画像がにじみやすいといった欠点があった。非吸水性の被記録材に対する印刷に適するものとして、特表 2001-512777 号には、被記録材との接着性に優れた多官能モノマーを用いた紫外線硬化性インクが開示されているが、水分散型のインクのために乾燥が遅く、フルカラーの画像を形成するには不十分であった。乾燥性を解決するために、インクの溶剤として揮発性の有機溶剤を用いる方法が行われてきたが、急速に乾燥させるためにはメチルエチルケトン及びエタノールなど高度に引火性があり、さらに揮発性の高い溶剤を用いる必要があった。これらの問題点を解決するために、特開平 5-214279 号などには、インク溶媒の揮発ではなく放射線によって硬化し固着するインクジェット用インクが開示されている。しかしながら着色成分として顔料分散物を用いているために、顔料の凝集によりノズルが目詰りし、安定してインクを吐出させることが困難であった。一方、着色剤に顔料を用いると透明性が劣り、色調が不十分であるために写真画質を得ることが困難である。その問題を解決する手段として、着色剤に染料を用いた紫外線硬化型インクが米国特許第 4303924 号に開示されているが、染料の添加により硬化性が低下するケースが多いために、高エネルギーの紫外線照射や重合開始剤の添加量を多くする必要があり、インクの保存安定性が低下したり、長期の光暴露の環境で画像が変色したり、退色しやすいといった問題点があった。更に、シリカゲルなどの無機微粒子を受像層に有する被記録材を用いた場合には、環境中の活性ガス ( $SO_x$ 、 $NO_x$ 、オゾン等) に対して画像保存性が著しく悪いという欠点を有していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、従来の紙に加え、プラスチックや金属など非吸水性の被記録材に対しても高品位な印字が可能で、かつ、インクの保存安定性、放射線硬化性、耐水性、耐光性、オゾン耐性にも優れたインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

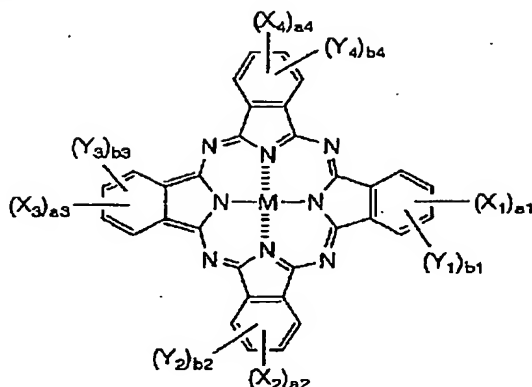
【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

(1) 重合性基を有するモノマーと、下記一般式 (A-I) で表される油溶性染料とを含有することを特徴とするインク。

## 【0005】

## 【化 2】

一般式 (A-I)



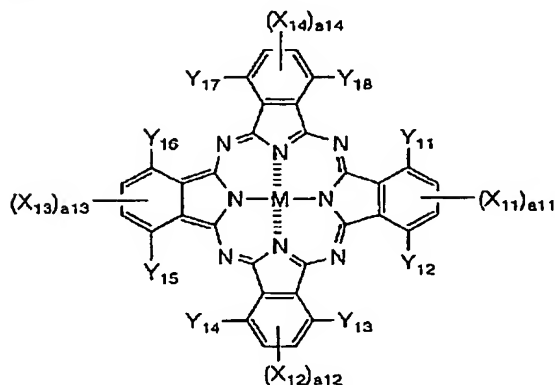
【0006】一般式 (A-I) 中:  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  および  $X_4$  は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、 $-CONR_1R_2$ 、 $-CO_2R_1$  および スルホ基から選択される基を表す。ここで、 $Z$  は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。ただし  $R_1$ 、 $R_2$  の両方が水素原子であることはしない。 $M$  は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物または金属ハロゲン化物を表す。 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  および  $Y_4$  は、それぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表す。 $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$  は、 $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$  の数を表し、それぞれ独立に、0~4 の整数である。ただし、 $a_1 \sim a_4$  の総和は2以上である。

(2) 前記一般式 (A-I) で表される油性染料が、下記一般式 (A-II) で表される油性染料であることを特徴とする前記 (1) 記載のインク。

【0007】

【化3】

一般式 (A-II)



(3)

特開2003-221532

4

【0008】一般式 (A-II) 中:  $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{14}$  および  $M$  は、一般式 (A-I) の中の  $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ 、 $M$  とそれぞれ同義である。 $a_{11} \sim a_{14}$  は、それぞれ独立に、1 または 2 の整数を表す。

(3) 前記モノマーが2官能以上のモノマーであることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載のインク。

(4) 光重合開始剤を含有し、ラジカル重合により硬化することを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のインク。

10 (5) 油性染料の酸化電位が1.0V (対SCE) よりも貴であることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のインク。

(6) 貯蔵安定剤がインク中に0.005~1質量%含有することを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のインク。

(7) モノマー以外の分散媒あるいは溶剤を実質的に含まないことを特徴とする前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のインク。

20 (8) 前記 (1) ~ (7) に記載のインクを用いて被記録媒体に画像記録を行い、かつ放射線により硬化を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【0009】

【発明の実施の形態】 (インク) 本発明のインクは放射線硬化型インクであり、好ましくは放射線硬化型ジェット用インクである。前記インクは、重合性基を有するモノマーと、特定の構造を有する油性染料とを含有するインク組成物であり、必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。前記その他の成分としては、乾燥防止剤、浸透促進剤、酸化防止剤、防霉剤、pH調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げられ、これらは特開2001-279141号の段落番号(0217)から(0226)までに記載のものをを用いることができる。

【0010】本発明においてモノマーの重合を進行させるための放射線としてはα線、γ線、X線、紫外線、可視光線、電子線などを使用することができる。これらのうち、紫外線、可視光線を用いることがコスト及び安全性の点から好ましく、紫外線を用いることが更に好ましい。放射線として紫外線、可視光線などを使用する場合は、重合を開始するための光重合開始剤が併用される。したがって本発明の他の構成にかかる放射線硬化性インクは、モノマー類の重合を開始するための光重合開始剤を含有するものである。

【0011】—油性染料—  
本発明に用いる油性染料としては、一般式 (A-I) で表される油性染料を用いることが好ましい。

【0012】上記一般式 (A-I) において、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  および  $X_4$  は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$  及びスルホ基から選択さ

れた基を表す。Zは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、または置換ヘテロ環基が最も好ましい。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>およびX<sub>4</sub>は、各々-SO<sub>2</sub>-Z、-SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>である場合が好ましい。

【0013】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、または置換ヘテロ環基が最も好ましい。ただし、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の両方が水素原子であることはない。上記の置換もしくは無置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、またはアリール基等の具体例は後掲の（置換基の具体例）の項に記載のものが挙げられる。

【0014】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびZが表すヘテロ環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であっても良い。以下に、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびZで表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。

（ヘテロ環基の具体例）ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなど。中でも、芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらはさらに後述する置換基を有していてもよ

い。

【0015】Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>は、各々独立に、水素原子または一価の置換基を表す。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>で表される一価の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、またはスルホ基を挙げることができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0016】なかでも、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、またはスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、またはスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0017】Z、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下のような置換基を更に有してもよい。

（置換基の具体例）ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～12の直鎖あるいは分岐鎖アルキル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12の直鎖あるいは分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖あるいは分岐鎖シクロアルケニル基など（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、アリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、アシルアミノ基（例

例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N*, *N*-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイル、*N*-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、*N*-メチルカルバモイルオキシ、*N*-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、および4級アンモニウム基)が挙げられる。

【0018】 $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、 $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ の数を表わし、それぞれ独立に0~4の整数である。また、既に定義したことから当然に、 $a_1$ 、 $b_1$ は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たす、それぞれ独立の0~4の整数である。ただし、 $a_1 \sim a_4$ の総和は2以上16以下

とする。特に好ましいのは、 $a_1$ が1または2であり、 $b_1$ が3または2である組み合わせであり、その中でも $a_1$ が1であり、 $b_1$ が3である組み合わせが最も好ましい。

【0019】 $a_2$ および $b_2$ 、 $a_3$ および $b_3$ 、 $a_4$ および $b_4$ の各組み合わせにおいても、 $a_1$ および $b_1$ の場合と同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

【0020】*M*は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物または金属ハロゲン化物を表す。

【0021】好ましい*M*については、水素原子の他、金属原子として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が、酸化物として、VO、GeO等が、水酸化物として、Si(OH)<sub>2</sub>、Cr(OH)<sub>2</sub>、Sn(OH)<sub>2</sub>等が、さらに、ハロゲン化物として、AlCl<sub>3</sub>、SiCl<sub>4</sub>、VCl<sub>3</sub>、VCl<sub>4</sub>、VOCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、GaCl<sub>3</sub>、ZrCl<sub>4</sub>等が挙げられる。なかでも特に、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0022】また、*L*(2価の連結基)を介して*Pc*(フタロシアニン環)が2量体(例えば、*Pc*-*M*-*L*-*M*-*Pc*)または3量体を形成してもよく、その時の*M*はそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0023】*L*で表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO<sub>2</sub>-、イミノ基-NH-、またはメチレン基-CH<sub>2</sub>-が好ましい。

【0024】一般式(A-I)で表される油性染料として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

【0025】 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立に、-SO<sub>2</sub>-Zまたは-SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>であることが特に好ましい。Zは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、または置換ヘテロ環基が最も好ましい。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、または置換ヘテロ環基が最も好ましい。 $Y_1 \sim Y_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、またはスルホ基が好ましく、全てが水素原子である場合が最も好ましい。 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、1または2であることが好ましく、特に1であることが好ましい。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、3または2であるこ

とが好ましく、特に3であることが好ましい。Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物またはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。また、一般式(A-I)で表される油性染料は、イオン性親水性基を含むことが好ましく、油性染料一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものがより好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0026】一般式(A-I)で表される化合物の好ましい基の組み合わせについては、種々の基の少なくとも1つが上記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の基が上記の好ましい基である化合物がより好ましく、全ての基が上記の好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0027】一般式(A-I)で表される油性染料の中でも、下記一般式(A-II)で表される構造の油性染料が更に好ましい。以下に本発明の一般式(A-II)で表される油性染料について詳しく述べる。

【0028】上記一般式(A-II)において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は、一般式(A-I)の中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、Mは一般式(I)中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【0029】一般式(A-II)中、 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ独立に1または2の整数を表し、特に好ましいのは $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ を満たすことであり、その中でも特に好ましいのは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ のときである。

【0030】一般式(A-II)で表される油性染料の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0031】 $X_{11} \sim X_{14}$ は、それぞれ独立に、 $-SO_2-Z$ または $-SO_2NR_1R_2$ が特に好ましい。Zは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、または置換ヘテロ環基が最も好ましい。 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、または置換ヘテロ環基が最も好ましい。ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ が共に水素原子であることはない。 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコシカルボニル基、カルボキシル基、またはスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、

シアノ基、カルボキシル基またはスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2であることが好ましく、特に全てが1であることが好ましい。Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物または金属ハロゲン化物を表し、Cu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでもCuが最も好ましい。一般式(A-II)で表される油性染料がイオン性親水性基を含む場合には、油性染料一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものがより好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジニウムイオン)が含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましい。さらに、イオン性親水性基がスルホ基であるのが最も好ましい。

【0032】一般式(A-II)で表される化合物の好ましい基の組み合わせについては、種々の基の少なくとも1つが上記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の基が上記の好ましい基である化合物がより好ましく、全ての基が上記の好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0033】また、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、 $\sigma_p$ 値の合計で1.6以上となるように導入することが好ましい。

【0034】ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

【0035】本発明で用いる油性染料には、空気存在下での重合禁止あるいは重合停止作用が起こりにくくするために、重合開始剤やモノマーラジカル(オリゴマーやポリマーの成長ラジカルを含む)に酸素が作用して生じる酸素ラジカル(オキシラジカルなど)との反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位を貴とすることが望ましい。酸化電位を貴とすることで、インクの硬化性が向上するだけでなく、求電子剤であるオゾンとの反応性が低下するため、オゾン耐性も同時に向上する。酸化電位は1.05

V (vs SCE) よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が 1.1 V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.2 V (vs SCE) よりも貴であるものが最も好ましい。酸化電位の値 ( $E_{ox}$ ) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954 年 Interscience Publishers 社刊) や A. J. Bard 他著 “Electrochemical Methods” (1980 年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984 年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0036】具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$  モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができ

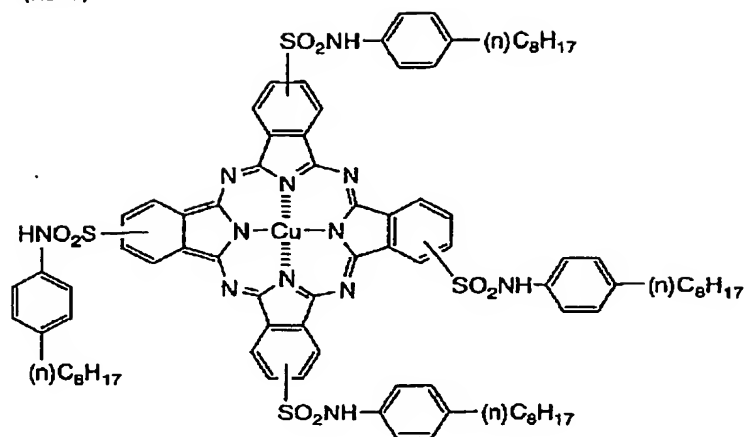
る。なお、電位を一義的に規定するため、本発明では、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) で直流ポーラログラフィーにより測定した値 (vs SCE) を染料の酸化電位とする。

【0037】 $E_{ox}$  の値は試料から電極への電子の移りやすさを表し、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子が移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように  $\sigma_p$  値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。前記一般式 (A-I) および (A-II) で表される油性染料の具体例 (例示化合物 A I-1 ~ A I-3 および A II-1 ~ A II-28) を下記に示すが、本発明に用いられる油性染料は、下記の例に限定されるものではない。

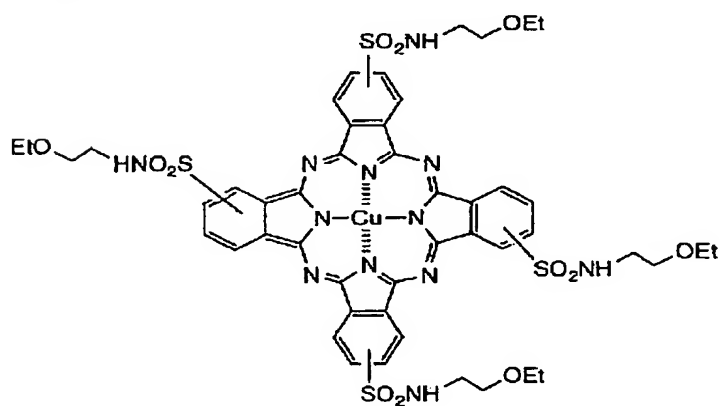
【0038】

【化 4】

(AI-1)



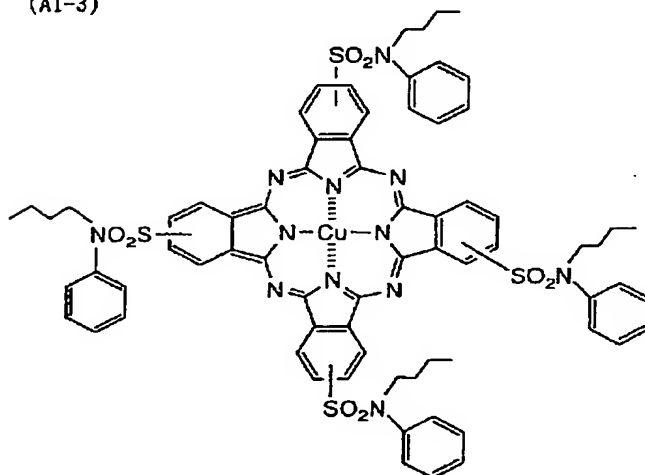
(AI-2)



【0039】

\* \* 【化5】

(AI-3)

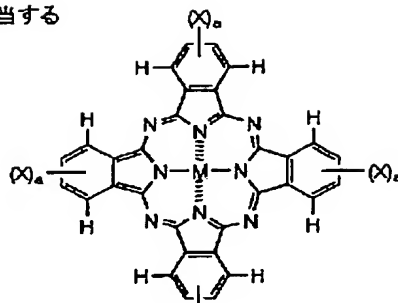


【0040】

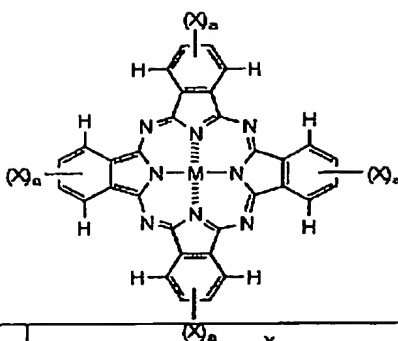
【表1】



一般式 II に該当する



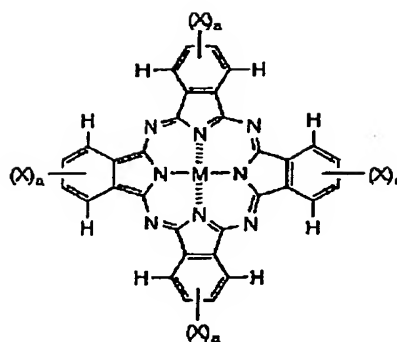
化合物 No.	M	(X) <sub>a</sub> X	b
AI-1	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	1
AI-2	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{n}))_2$	1
AI-3	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1
AI-4	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1
AI-5	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5(\text{n}))$	1
AI-6	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	1
AI-7	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1
AI-8	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1



化合物 No.	M	(X) <sub>a</sub> X	a
AI-9	Cu		1
AI-10	Cu		1
AI-11	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1
AI-12	Cu		1
AI-13	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n})$	1
AI-14	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5(\text{n})$	2
AI-15	Cu		1
AI-16	Cu		1

【0042】

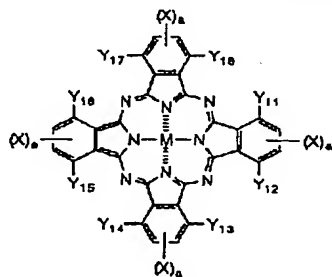
【表 3】



化合物 No.	M	X	a
AII-17	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1
AII-18	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
AII-19	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1
AII-20	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9$	1
AII-21	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}\left(\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^+\text{N}^-(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\right)_3$	1
AII-22	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCNHCN}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	1
AII-23	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{OCNHCN}-\text{C}_6\text{H}_5$	1

【0043】

\* \* 【表 4】

表中、(Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>)、(Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>)、(Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>)、(Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>) の各組の具体例は、それぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X	Y <sub>11</sub> , Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub> , Y <sub>14</sub>	Y <sub>15</sub> , Y <sub>16</sub>	Y <sub>17</sub> , Y <sub>18</sub>	a
AII-24	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{IC}_6\text{H}_5$	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
AII-25	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{Bu}$	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
AII-26	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
AII-27	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{13}$	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	1
AII-28	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1

【0044】前記油溶性染料のインク中の含有量は、0.05～15質量%が好ましく、0.1～10質量%が更に好ましく、0.2～6質量%が特に好ましい。また、本発明のインク組成物には、前記油溶性染料とともにフルカラーの画像を得るための色調を整えるために、他の油溶性染料を併用してもよい。併用することができる染料の例としては以下の染料を挙げることができる。

【0045】油溶性染料としては、特開 2001-279141 号の段落番号 (0144) から (0147) までに記載のイエロー染料、マゼンタ染料、及び／又はシアン染料を用いることができる。

【0046】以下のイエロー、マゼンタ、シアンカプラーと芳香族第一級アミン現像主薬の酸化体との反応により形成される染料を用いることができる。前記イエローカプラー、マゼンタカプラー、シアンカプラーは、特開 2001-279141 号の段落番号 (0159) から (0162) までに記載のそれぞれのカプラーを用いることができる。

【0047】一重合性基を有するモノマー

本発明において用いられる重合性基を有するモノマーとしては、紫外線、熱または電子線等のエネルギー付与によって固体化する重合性の二重結合（以後、重合性基と記す）を有する化合物である。モノマーは 2 官能以上の化合物（以後、多官能モノマーと記す）の使用が必須であり、粘度調整や架橋密度の調整、硬化後の物性制御（強度、接着性など）のために単官能の化合物（以後、単官能モノマーと記す）を併用しても良い。重合性基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基、内部二重結合性基（マレイン酸など）が挙げられ、中でもアクリロイル基、メタクリロイル基が低エネルギーで硬化させることができるので好ましく、アクリロイル基が特に好ましい。前記多官能モノマーとしては、ビニル基含芳香族化合物、2 価以上のアルコールとアクリル酸またはメタアクリル酸とのエステルであるアクリレート、2 価以上のアミンとアクリル酸またはメタアクリル酸とのアミドであるアクリルアミド、多塩基酸と 2 価アルコールの結合で得られるエステルまたはポリカプロラクトンにアクリル酸またはメタアクリル酸を導入したポリエステルアクリレート、アルキレンオキサイドと多価アルコールの結合で得られるエーテルにアクリル酸またはメタアクリル酸を導入したポリエーテルアクリレート、エポキシ樹脂にアクリル酸またはメタアクリル酸を導入するか、あるいは 2 価以上のアルコールとエポキシ含有モノマーを反応させて得られるエポキシアクリレート、ウレタン結合をもったウレタンアクリレート、アミノ樹脂アクリレート、アクリル樹脂アクリレート、アルキッド樹脂アクリレート、スピラン樹脂アクリレート、シリコーン樹脂アクリレート、不飽和ポリエステルと前記光重合性モノマーの反応生成物およびワックス類と前記重合性モノマーの反応生成物などが挙げら

れ、アクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリル樹脂アクリレート、シリコーン樹脂アクリレート、不飽和ポリエステルと前記光重合性モノマーの反応生成物が好ましく、アクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートが特に好ましい。前記多官能モノマーの例としては、ジビニルベンゼン、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1, 6-アクリロイルアミノヘキサン、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、2 塩基酸と 2 価アルコールから成る分子量 500～30000 のポリエステルの分子鎖末端に（メタ）アクリロイル基をもつポリエステルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノール（A あるいは S、F）骨格を含有する分子量 450～30000 のエポキシアクリレート、フェノールノボラック樹脂の骨格を含有する分子量 600～30000 のエポキシアクリレート、分子量 350～30000 の多価イソシアネートと水酸基を有する（メタ）アクリル酸モノマーとの反応物、また分子内にウレタン結合を有するウレタン変性物などが挙げられる。前記単官能モノマーとしては、置換あるいは無置換の（メタ）アクリレート、置換あるいは無置換のスチレン、置換あるいは無置換のアクリルアミド、ビニル基含有モノマー（ビニルエステル類、ビニルエーテル類、N-ビニルアミドなど）、（メタ）アクリル酸などが挙げられ、置換あるいは無置換の（メタ）アクリレート、置換あるいは無置換のアクリルアミド、ビニルエステル類、ビニルエーテル類が好ましく、置換あるいは無置換の（メタ）アクリレート、置換あるいは無置換のアクリルアミドが特に好ましい。前記単官能モノマーの例としては、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフルアクリレート、ジシクロペンチルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、アリルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、2-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチルアクリレート、エステルにポリブチルアクリレート部位を含有するアクリレート、エステルにポリジメチルシロキサン部位を含有するアクリレートなどが挙げられる。前記モノマーのインク中の含有量は、通常 5.0～99.6 質量%の範囲が好ましいが、7.0～99.0 質量%がより好ましく、8.0～99.0 質量%

がさらに好ましい。前記モノマーは本発明の効果が得られるものであれば何れでも良いが、安全性の高いものから選択されることが更に好ましい。安全性が高いモノマーとはP I I（皮膚刺激性）の値が小さいものであり、P I Iが3.0以下のものが好ましく、2.0以下がより好ましく、1.0以下が更に好ましく、0.5以下が特に好ましい。

#### —光重合開始剤および増感剤—

光重合開始剤としては、光により発生したラジカルや他の活性種が前記モノマー中の重合性二重結合と反応するものであれば特に制限はない。光重合開始剤としてはアセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンジル誘導体、ベンゾイン誘導体、ベンゾインエーテル誘導体、ベンジルジアルキルケタール誘導体、チオキサントン誘導体、アシルフォスフィンオキシド誘導体、金属錯体、p-ジアルキルアミノ安息香酸、アゾ化合物、パーオキシド化合物等が一般的に知られ、アセトフェノン誘導体、ベンジル誘導体、ベンゾインエーテル誘導体、ベンジルジアルキルケタール誘導体、チオキサントン誘導体、アシルフォスフィンオキシド誘導体が好ましく、アセトフェノン誘導体、ベンゾインエーテル誘導体、ベンジルジアルキルケタール誘導体、アシルフォスフィンオキシド誘導体が特に好ましい。光重合開始剤の例としては、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ベンゾフェノン、p, p'-ジクロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,2-ジメチルプロピオイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-メチル-2-エチルヘキサノイルジフェニルフォスフィンオキシド、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、2,3,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2,3,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメトキシベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリクロロベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルナフチルフォスフォネート、ビス(η<sup>5</sup>-2,4-シクロペ

ンタジェン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フィニル)チタニウム、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジエチルアミノ安息香酸、アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、ベンゾインパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等が挙げられる。さらに光重合開始剤の例としては、加藤清視著「紫外線硬化システム」(株式会社総合技術センター発行:平成元年)の第65~148頁に記載されている光重合開始剤などを挙げることができる。これらの光重合開始剤は1種あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、増感剤と併用しても良い。また、光重合開始剤は、70℃まで熱分解を起こさないものであることが好ましい。70℃以下で熱分解を起こす開始剤を用いると、製品保存上問題があるため好ましくない。これらの光重合開始剤のインク中の使用量は特に制限されていないが、0.5~20質量%が好ましく、1~15質量%が更に好ましく、3~10質量%が特に好ましい。0.5質量%未満では硬化しないか硬化時間が遅く、20質量%を越えると溶解経時で析出や分離が生じたり、硬化後のインクの強度や擦り耐性などの性能が悪化したりする場合があるので好ましくない。増感剤は、単独では光照射によって活性化しないが、光重合開始剤と一緒に使用した場合に光重合開始剤単独で用いた場合よりも効果があるもので、一般にアミン類が用いられる。アミン類の添加により硬化速度が速くなるのは、第一に水素引き抜き作用により光重合開始剤に水素を供給するためであり、第二に生成ラジカルが大気中の酸素分子と結合して反応性が悪くなるのに対して、アミンが組成中に溶け込んでいる酸素を捕獲する作用があるためである。増感剤としては、アミン化合物(脂肪族アミン、芳香族基を含むアミン、ピペリジン、エポキシ樹脂とアミンの反応生成物、トリエタノールアミントリアクリレートなど)、尿素化合物(アリルチオ尿素、o-トリルチオ尿素など)、イオウ化合物(ナトリウムジエチルジチオホスフェート、芳香族スルフィン酸の可溶性塩など)、ニトリル系化合物(N,N-ジエチル-p-アミノベンゾニトリルなど)、リン化合物(トリ-n-ブチルホスフィン、ナトリウムジエチルジチオホスファイドなど)、窒素化合物(ミヒラーケトン、N-ニトリソヒドロキシルアミン誘導体、オキサゾリジン化合物、テトラヒドロ-1,3-オキサジン化合物、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとジアミンの縮合物など)、塩素化合物(四塩化炭素、ヘキサクロロエタンなど)等が挙げられる。増感剤のインク中の使用量は、通常0~10質量%であり、0.1~10質量%が好ましく、0.2~5質量%が特に好ましい。光開始剤と増感剤の選定や組み合わせ、及び配合比に関しては使用する紫外線硬化モノマー、使用装置によって適宜選定すればよい。紫外線や可視光線を照射する光源としては、低

圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、キセノンランプ、ケミカルランプなどが使用できる。

#### 【0048】—その他の成分—

本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択したその他の成分を含んでもよい。前記その他の成分としては、例えば、溶剤やポリマー、表面張力調整剤、貯蔵安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、導電性塩類、pH調整剤等の公知の添加剤が挙げられる。

【0049】前記溶剤は、インクの極性や、粘度、表面張力、油溶性染料の溶解性向上、導電性の調整および印字性能の調整などのために使用できる。前記溶剤としては、水、低沸点有機溶剤、高沸点有機溶媒が挙げられる。前記低沸点有機溶剤は沸点が100℃以下の有機溶剤である。前記低沸点有機溶剤は環境汚染を考慮すると使用しないことが望ましいが、使用する場合は安全性の高いものを用いることが好ましい。安全性が高い溶剤とは、管理濃度（作業環境評価基準で示される指標）が高い溶剤であり、100ppm以上のものが好ましく、200ppm以上が更に好ましい。例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、炭化水素などが挙げられ、具体的には、メタノール、2-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。前記高沸点有機溶媒は沸点が100℃より高い有機溶剤である。前記高沸点有機溶媒は沸点が150℃以上のものが好ましく、170℃以上のものがより好ましい。例えば、多価アルコール類、脂肪族カルボン酸のエステル類、リン酸エステル類、炭化水素などが挙げられ、具体的には、ジエチレングルコール、トリメチロールプロパン、フタル酸ジブチル、安息香酸-2-エチルヘキシル、アルキルナフタレンなどが挙げられる。これらは、目的に応じ、常温で液体、固体の何れのものも使用できる。前記溶剤は一種類でも複数組み合わせ使用しても良い、インク中の使用量は0~20質量%が好ましく、0~10質量%が更に好ましく、実質的に含まないのが特に好ましい。実質的に含まないとは、使用する素材に主要な成分以外、すなわち、不純物として含有されているものであって、意図的に添加しない場合をいう。前記ポリマーは、インクの極性や粘度の調整、油溶性染料の溶解性向上、硬化後のインクの被記録材との密着性、耐光性の調整などのために使用できる。前記ポリマーはインクに溶解していてもよいし、微細分散物でもよいが、インクの保存安定性や吐出性能の点から、溶解するものが好ましい。前記ポリマーがインクに溶解する場合には、染料やモノマーとの相溶性が高いものが好ましく、インクの粘度上昇を起こしにくい点から、重量平均分子量は5000以下が好ましく、2000以下が更に好ましく、1000以下が特に好ましい。例えば、ビニルポリマー、ポリウレタ

ン、ポリエステルなどが挙げられ、具体的には、ポリブチルアクリレート、ポリ（イソブチルメタクリレート-ヒドロキシエチルアクリレート）（共重合質量比95:5）、ポリ（イソプロピルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート）（共重合質量比70:30）、ポリ（ブチルメタクリレート-N-メトキシメチルアクリルアミド）（共重合質量比80:20）、ポリブチルアクリレート-ポリジメチルシロキサンプロック共重合体（共重合質量比90:10）などが挙げられる。前記ポリマーが微細分散物の場合には、モノマーに実質的に溶解しないことが必須であり、更に膨潤しにくいまたは膨潤しないことが好ましい。インク中の分散物の粒径は1μm以下が好ましく、0.5μm以下が更に好ましく、0.1μm以下が特に好ましい。例えば、ビニルポリマー微粒子、ポリウレタン微粒子、ポリエステル微粒子、ウレタン-ビニル複合粒子などが挙げられ、具体的には、ポリ（アクリロニトリル-エチルアクリレート-エチレングルコールジメタクリレート）（共重合質量比60:37:3）、ポリ（スチレン-ブタジエン）（共重合質量比50:50）などが挙げられる。前記ポリマーは一種類でも複数組み合わせ使用しても良い、インク中の使用量は0~40質量%が好ましく、0~30質量%が更に好ましく、0~20質量%が特に好ましい。貯蔵安定剤は保存中の好ましくない重合を抑制するもので、インクに溶解するものを用いる。例としては、4級アンモニウム塩、ヒドロキシアミン類、環状アミド類、ニトリル類、置換尿素類、複素環化合物、有機酸、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノエーテル類、有機ホスフィン類、銅化合物などが挙げられ、具体的にはベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ジエチルヒドロキシルアミン、ベンゾチアゾール、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、クエン酸、ヒドロキノンモノブチルエーテル、ナフテン酸銅などが挙げられる。使用量は0.005~1質量%が好ましく、0.01~0.5質量%が更に好ましく、0.01~0.2質量%が特に好ましい。表面張力調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、pH調整剤に関しては、特開2001-181549号公報に記載されているものなどを用いてもよい。導電性塩類はインクに溶解することが必須であり、例としては、チオシアン酸カリウム、硝酸リチウム、チオシアン酸アンモニウム、ジメチルアミン塩酸塩などが挙げられる。インクの好ましい物性は印字する装置にも依存するが、一般的には、粘度は5~100mPa・sが好ましく、10~80mPa・sが更に好ましい。表面張力は20~60mN/mが好ましく、30~50mN/mが更に好ましい。

（インクジェット記録方法）本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット記録用インクを用いて記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択するこ

とができる。なおインクジェット記録方法は特開 2001-279141 号の段落番号 (0247) に記載のものをを用いることができる。

【0050】本発明のインクジェット記録用インクは、公知の被記録材に好適に印字等することができる。例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。被記録材に関しては、特開 2001-181549 号公報、特開 2001-279141 号の段落番号 (0228) から (0246) に記載されているものをを用いることができる。

#### 【0051】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」および「%」は、特に断りがない限り、「質量部」および「質量%」を表す。

#### (実施例 1)

<インク 01 の作成>ペンタエリスリトールテトラアクリレート 49 部、ヘキサメチレン-1, 6-ジアクリレート 25 部、N-ビニルホルムアミド 15 部の混合物に油溶性染料 (AII-17) 2.5 部、フッ素系ノニオン界面活性剤 1.2 部、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド 4 部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1 部、トリエタノールアミン 2.3 部、ハイドロキノンモノブチルエーテル 0.02 部を加えて溶解し、0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターによって濾過してインクジェット記録用インクを調製した。

<インク 02 の作成>ペンタエリスリトールテトラアクリレート 39 部、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート 24 部、エチレングルコールジアクリレート 9 部、ジエチルアミノエチルアクリレート 5 部、N-ビニルホルムアミド 7 部、ペンタエリスリトール 5 部の混合物に油溶性染料 (AII-17) 2.5 部、フッ素系ノニオン界面活性剤 1.2 部、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド 2 部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 5 部、ハイドロキノンモノブチルエーテル 0.02 部を加えて溶解し、0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターによって濾過してインクジェット記録用インクを調製した。

<インク 03 の作成>ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート 40 部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート 34 部、テトラヒドロフルフリルアクリレート 9 部の混合物に油溶性染料 (AII-17) 2.5 部、ポリブチルメタクリレート (数平均分子量 12000) 5 部、フッ素系ノニオン界面活性剤 1.2 部、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4,

4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド 3 部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 2 部、ジエタノールアミン 2 部、チオシアン酸カリウム 1.3 部、ハイドロキノンモノブチルエーテル 0.02 部を加えて溶解し、0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターによって濾過してインクジェット記録用インクを調製した。

<インク 04~09 の作成>前記インク 02 の作成において、油溶性染料 (AII-17) を代えた以外は、前記インク 02 の作成と同様にしてインク 04~09 のインクジェット記録用インクを各々調製した。

<インク 10~15 の作成>前記インク 03 の作成において、ハイドロキノンモノブチルエーテルの添加量を代えた以外は、前記インク 03 の作成と同様にしてインク 10~15 のインクジェット記録用インクを各々調製した。

【0052】作製したインクジェット記録用インクを用いて PET フィルムに画像を記録した後に、メタルハライドランプにより 200 mJ/cm<sup>2</sup> で露光処理した。インクおよび得られた記録サンプルについて、下記の評価を行った。その結果を表 5 に示した。

【0053】<保存安定性>インクを 60℃ で 30 日間保存した後に、インクの状態と 0.45  $\mu\text{m}$  フィルターろ過性によって評価した。インクの変化が無くフィルターろ過性が良好な場合を A (良好)、インクの変化が無くフィルターろ過性が悪い場合を B (許容)、インクがゲル化あるいは粘度増加している場合を C (不良) として、三段階で評価した

<硬化性>記録した画像を観察し、べたつきが無いものを A (良好)、べたつきが少しあるが接触したものを汚すほどではないものを B (許容)、べたつきが著しいものを C (不良) として、三段階で評価した。

<色調>記録した画像を観察し、A (良好)、B (不良) を判断し、二段階で評価した。

<耐水性>前記画像を形成した PET フィルムを、1 分間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みやはがれ、色調を観察した。滲みや剥がれ、色調の変化がないものを A、いずれかに変化が見られたものを B として、二段階で評価した。

【0054】<耐光性>前記画像を形成した PET フィルムを、ウェザーメーター (アトラス C. I 65) を用いて、キセノン光 (85000 lx) を 3 日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310 TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率が 80% 以上の場合を A、80% 未満を B として、二段階で評価した。

#### 【0055】

【表 5】

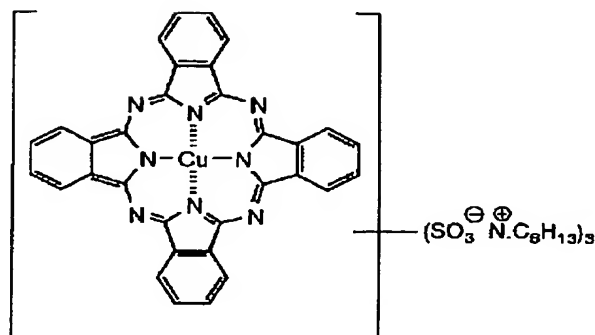
表 5

No.	油溶性染料	保存安定性	硬化性	色調	耐水性	耐光性	備考
インク 01	AII-17	A	A	A	A	A	本発明
インク 02	AII-17	A	A	A	A	A	本発明
インク 03	AII-17	A	A	A	A	A	本発明
インク 04	AII-19	A	A	A	A	A	本発明
インク 05	AII-21	A	A	A	A	A	本発明
インク 06	AII-3	A	A	A	A	A	本発明
インク 07	AII-7	A	A	A	A	A	本発明
インク 08	DD-1	A	C	A	A	B	比較例
インク 09	DD-2	A	C	A	A	B	比較例
No.	貯蔵安定剤 (質量%)	保存安定性	硬化性	色調	耐水性	耐光性	備考
インク 10	0	C	A	A	A	A	本発明
インク 11	0.005	B	A	A	A	A	本発明
インク 12	0.01	A	A	A	A	A	本発明
インク 13	0.04	A	A	A	A	A	本発明
インク 14	0.9	A	B	A	A	A	本発明
インク 15	1.1	A	C	A	A	A	本発明

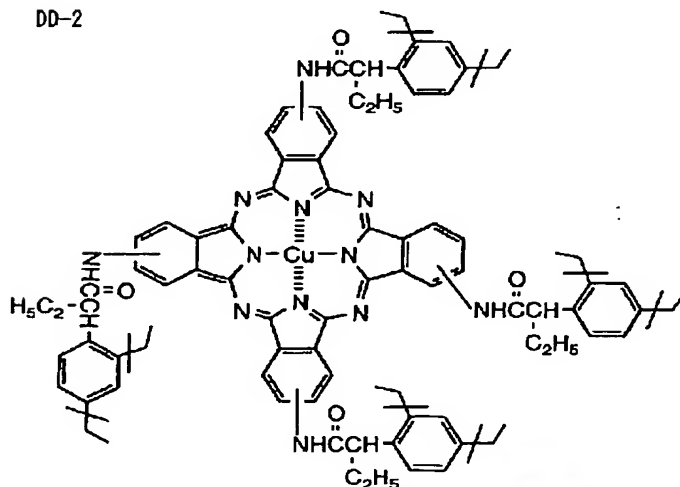
【0056】

\* \* 【化6】

DD-1



DD-2



【0057】表5の結果から明らかなように、本発明の油溶性染料を用いたインクは色調に優れており、貯蔵安定剤が含まれないインク10は保存安定性が無く、貯蔵

安定剤含有量の多いインク15は保存安定性には優れるが、硬化性が悪い。本発明のインクジェット記録用インクは保存安定性と硬化性に優れ、液体吸収性のないのP



E Tに画像を記録した場合でも、色調、耐水性、耐光性に優れていた。

(実施例2) 被記録材を代えて画像を記録した以外は、前記実施例1と同様にして記録サンプルを作成し、評価を行った。酸化電位、オゾン耐性以外は、前記実施例1と同様にして評価を行った。

<オゾン耐性>耐オゾン性については、オゾン濃度1.0ppmの条件下に試料を5日間保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。色素残存率が90%以上の場合をA、70%以上90%未満をB、70%未満をCとして三段階で評価した。

<酸化電位>酸化電位の値は、染料を一定量(分子量に\*

表6

No.	インクNo	被記録材	酸化電位	硬化性	色調	耐水性	耐光性	オゾン耐性	備考
1	インク02	普通紙	1.15	A	A	A	A	A	本発明
2	インク05	普通紙	1.27	A	A	A	A	A	本発明
3	インク09	普通紙	0.75	C	A	A	B	A	比較例
4	インク01	フォト光沢紙	1.15	A	A	A	A	A	本発明
5	インク05	フォト光沢紙	1.27	A	A	A	A	A	本発明
6	インク09	フォト光沢紙	0.75	C	A	A	B	C	比較例
7	インク01	アルミシート	1.15	A	A	A	A	A	本発明
8	インク05	アルミシート	1.27	A	A	A	A	A	本発明
9	インク09	アルミシート	0.75	C	A	A	B	B	比較例

【0059】表6の結果から明らかなように、従来の紙や液体吸収性のない被記録材の両方において良好な画像を形成でき、硬化性、色調、耐水性、耐光性、オゾン耐性に優れていた。

(実施例3) 以下のように4色のインクセットを作成してフルカラー画像を記録し、前記実施例1と同様にして評価を行ったところ、硬化性、色調、耐水性、耐光性の何れも優れていた。

<イエローインク>ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート 40部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート 34部、テトラヒドロフルフリルアクリレート 9部の混合物に油溶性染料(Y-1) 2.7部、ポリブチルメタクリレート(数平均分子量8000) 5部、フッ素系ノニオン界面活性剤 1.2部、ビス

(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド 4部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 2部、ジエタノールアミン 2部、ヒドロキノンモノブチルエーテル 0.01部を加えて溶解し、0.45μmのフィルターによって濾過してインクジェット記録用インクを

\*換算) 秤量して、0.1mol/dm<sup>3</sup>の過塩素酸テトラブロピルアンモニウムを支持電解質として含むN,N-ジメチルホルムアミド中(色素の濃度は0.001mol/dm<sup>3</sup>)で直流ポーラログラフイーにより測定した。ポーラログラフイー装置には、作用極として炭素(GC)電極を、対極として回転白金電極を用いて、酸化側(貴側)に掃引して得た酸化波を直線近似してそのピーク値との交点と残余電流値との交点の midpoint を酸化電位の値(vs SCE)とした。実施例に用いたフタロシアニン化合物及び比較化合物の測定結果を下記表6に示す。

【0058】

【表6】

調製した。

<マゼンタインク>前記イエローインクの作成において、油溶性染料(Y-1) 2.7部の代わりに、油溶性染料(M-1) 2.0部を用いた以外は、前記イエローインクの作成と同様にしてインクジェット記録用シアンインクを調製した。

<シアンインク>前記イエローインクの作成において、油溶性染料(Y-1) 2.7部の代わりに、油溶性染料(AI I-17) 3.8部を用いた以外は、前記イエローインクの作成と同様にしてインクジェット記録用シアンインクを調製した。

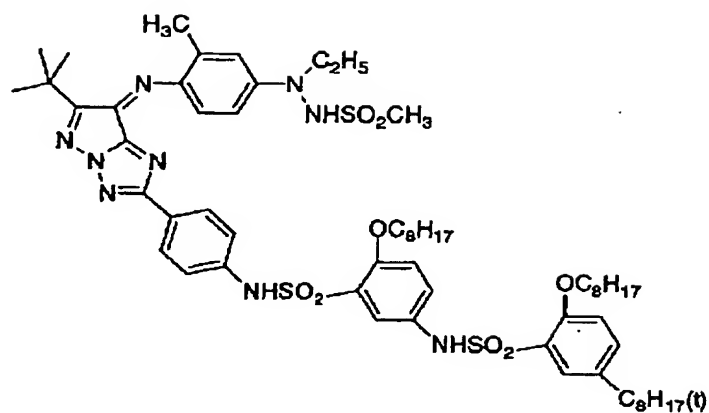
<ブラックインク>前記イエローインクの作成において、油溶性染料(Y-1) 2.7部の代わりに、油溶性染料(M-1) 1.0部、油溶性染料(II-17) 1.9部、油溶性染料(Y-1) 1.4部を用いた以外は、前記イエローインクの作成と同様にしてインクジェット記録用ブラックインクを調製した。

【0060】

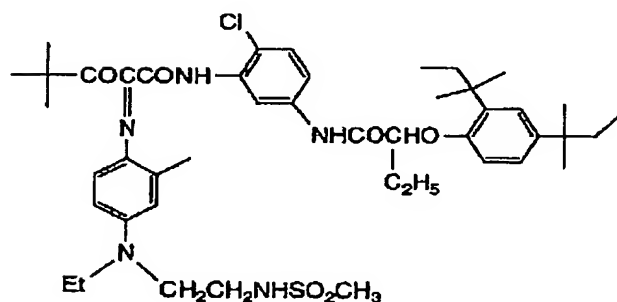
【化7】

33

M-1



Y-1



## 【0061】

【発明の効果】本発明によると、インクの保存安定性に優れ、液体吸収性のある被記録材のみならず液体吸収性のない被記録材を用いた場合でも、良好な画像が形成で\*

\*き、硬化性、色調、耐水性、耐光性、オゾン耐性に優れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01 HA44  
2H086 BA05 BA56 BA59  
4J039 AD21 BC50 BC59 BE02 BE07  
GA24